

УДК: 538.975,

PACS: 68.55.-a, 68.37.-d, 68.55.J-

О критической толщине контактного плавления в слоистой пленочной системе Au/Ge

Н.Т. Гладких , А.П. Крышталь, Р.В. Сухов

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Харьков 61077, пл. Свободы, 4*

Приводятся результаты морфологических и электронографических исследований слоистой пленочной системы Au/Ge, препарированной путем последовательной конденсации компонентов в вакууме и состоящей из пленки германия постоянной толщины и пленки золота переменной толщины.

Показано, что при конденсации как по механизму пар-жидкость, так и пар-кристалл и последующем нагреве до эвтектической температуры образование жидкой фазы в системе происходит лишь при толщинах пленки золота, больше критической.

Ключевые слова: эвтектическая система, Ge, Au, контактное плавление.

Наведено результати морфологічних та електронографічних досліджень шаруватої плівкової системи Au/Ge, що препарувалася шляхом послідовної конденсації компонентів у вакуумі та складається з плівки германія постійної товщини та плівки золота змінної товщини.

Показано, що при конденсації як за механізмом пара-рідина, так і пара-кристал та послідовному нагріві до евтектичної температури утворення рідкої фази в системі відбувається лише при товщині плівки золота, більшій за критичну.

Ключові слова: евтектична система, Ge, Au, контактне плавлення.

The results of morphology and ED studies of layered film system Au/Ge formed by means of successive condensation of components in vacuum and consisting of germanium film of constant thickness and gold film of variable thickness are presented.

It is shown that formation of liquid phase in the system takes place only at gold film thickness more than critical one for both cases: as for condensation by vapor-liquid mechanism, so for vapor-crystal mechanism and subsequent heating to the eutectic temperature.

Keywords: eutectic system, Ge, Au, contact melting.

Введение и постановка задачи

Известно [1], что при нагревании соприкасающихся кристаллов двух веществ, образующих эвтектическую систему, наблюдается плавление при температуре более низкой, чем температура плавления каждого из них. Это плавление получило название контактного плавления.

В последние годы в связи с проблемами нанотехнологии, микро- и нанoeлектроники ведутся исследования, в том числе и плавления, в слоистых пленочных системах, компоненты которых образуют друг с другом диаграммы эвтектического типа. При этом было обнаружено [2], что если один из компонентов в виде тонкой пленки находится на поверхности макроскопического образца или между двумя образцами второго компонента, то с уменьшением ее толщины температура контактного плавления понижается. Это наблюдалось для бинарных слоистых пленочных систем, в которых пленка более легкоплавкого компонента (In, Sn, Bi, Pb) находилась между двумя

толстыми пленками более тугоплавкого алюминия. В [2] исследовалась зависимость температуры плавления при уменьшении толщины пленки более легкоплавкого компонента лишь до ~10 нм. Это связано с трудностями определения температуры плавления таких систем по изменению морфологической структуры, поскольку при меньших толщинах пленки указанных металлов обычно уже в процессе конденсации формируются островковыми в соответствии с механизмом Фольмера-Вебера. Поэтому не выяснено, до какой минимальной толщины будет наблюдаться понижение температуры контактного плавления, хотя обычно считается [1], что эффект контактного плавления не связан с определенным отношением масс соприкасающихся кристаллов, но полный переход в жидкое состояние при эвтектической температуре происходит только при эвтектическом соотношении их масс.

В работе [3] на основании исследования конденсированных пленок переменного состава и переменного состояния бинарной системы Sn-Bi, получаемых путем одновременной конденсации компонентов при испарении их из независимых

источников, было визуализировано увеличение растворимости висмута в олове с повышением температуры и достижение ее предельного значения при эвтектической температуре. Исходя из этого в [4] было высказано предположение о возможном существовании критической толщины контактного плавления, то есть толщины, ниже которой при приведении пленки в соприкосновение с макроскопическим образцом второго компонента в зоне контакта жидкая фаза эвтектического состава не должна формироваться.

Выполненными в [5] электронно-микроскопическими исследованиями слоистой пленочной системы Sn-Bi, полученной путем последовательной конденсации компонентов в вакууме, при различном соотношении толщин слоев, в том числе и соответствующим эвтектическому составу, обнаружено существование критической толщины и определено, что для указанной системы она составляет примерно 15 Å.

Однако поскольку в системе Sn-Bi оба компонента являются легкоплавкими, то, как отмечается в [5], возникают трудности в определении критической толщины на основании электронно-микроскопических исследований изменения морфологической структуры, связанного при малых толщинах, как с контактным плавлением, так и с механизмом их формирования при конденсации. Поэтому представлялось целесообразным проведение дальнейших исследований по определению критической толщины с использованием слоистых пленочных систем эвтектического типа с достаточно высокими температурами плавления контактирующих компонентов при относительно низкой эвтектической температуре. Из методических соображений также наиболее оправданным является выбор при этом таких систем, компоненты которых позволяют формировать практически сплошные пленочные системы при малых толщинах. Указанные исследования важны также для уточнения и расширения существующих представлений о механизме эвтектического плавления.

Объекты и методика исследований

В качестве объекта исследований была выбрана наноразмерная слоистая пленочная система Au/Ge, компоненты которой образуют фазовую диаграмму простого эвтектического типа с весьма ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Эвтектическая точка лежит при 12% вес. Ge и 356 °С. Растворимость германия в золоте в твердом состоянии при эвтектической температуре составляет 1,17% вес., а при комнатной – менее 0,1%; растворимость золота в твердом германии ничтожна [6]. Выбор системы Au-Ge обусловлен прежде всего тем, что при достаточно высоких температурах плавления компонентов (Au – 1063 °С и Ge – 958,5 °С) они образуют эвтектику с

примерно в три раза меньшей температурой плавления. Это в методическом плане существенно облегчает эксперименты по определению критической толщины контактного плавления. Кроме того, пленки германия, получаемые в вакууме путем термического испарения и конденсации на подложке при комнатной температуре, являются аморфными и находятся в таком состоянии при последующем отжиге до ~400 °С [7]. При этом в процессе конденсации они формируются сплошными при сравнительно малых толщинах (начиная с нескольких монослоев).

Слоистые пленочные системы препарировались путем последовательной конденсации на углеродных аморфных подложках испаряемого из танталового источника Ge (99,99%) и из вольфрамового нагревателя Au (99,999%) в вакуумной камере с безмасляной системой откачки при давлении остаточных газов меньше 1×10^{-7} мм рт.ст. Подложкодержателем служил протяженный медный блок со встроенным нагревателем, термопарами и системой масок для размещения и крепления тонких сколов кристаллов NaCl, на которые предварительно без нарушения вакуума конденсировалась путем испарения из дуги пленка углерода толщиной ~20 нм. Геометрия расположения подложкодержателя, испарителей и системы подвижных экранов между ними позволяла в одном эксперименте получать пленки германия заданной примерно одинаковой толщины по всей длине подложкодержателя и пленки золота переменной толщины в необходимом интервале. Массовая толщина пленок определялась при помощи пьезокварцевого датчика. Препарировались и исследовались как слоистые системы, получаемые путем последовательной конденсации германия и золота при комнатной температуре подложки с последующим нагревом несколько выше эвтектической температуры, так и системы, в которых пленка германия конденсировалась при комнатной температуре подложки, затем нагревалась до определенной температуры и конденсировалось золото. После охлаждения до комнатной температуры и отделения образцов слоистых систем от кристалликов NaCl они исследовались в электронном микроскопе ПЭМ-125К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В соответствии с поставленной задачей были проведены электронно-микроскопические исследования двух серий слоистых пленочных систем Au/Ge.

В одной на подложку при комнатной температуре последовательно конденсировались пленка германия, как уже отмечалось, примерно постоянной толщины ~2 нм, и пленка золота переменной толщины в интервале 1,1–0,2 нм. После прекращения конденсации система без нарушения вакуума нагревалась до 361 °С, а затем охлаждалась до комнатной температуры.

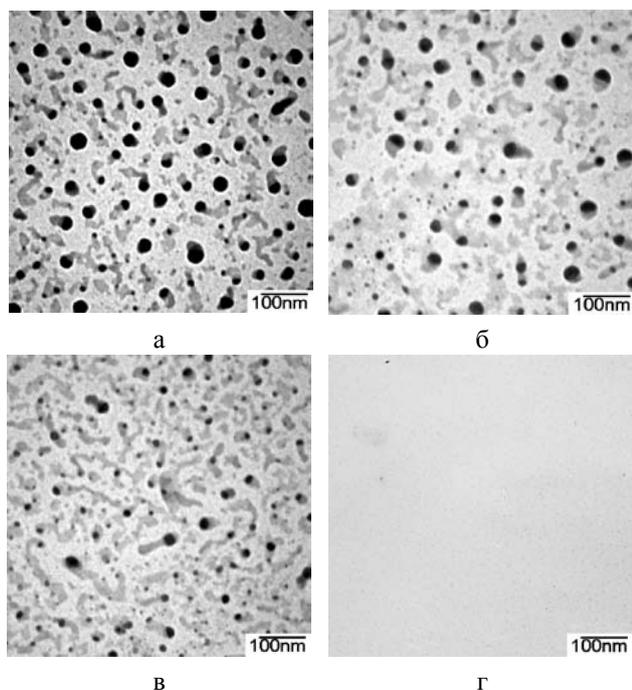


Рис.1. Микроскопические снимки пленочной системы Ge/Au, препарированной на подложке при комнатной температуре и затем нагретой до 361 °С. Толщина пленки Ge 1.9нм, толщина пленки Au а) 1.1нм, б) 0.9нм, в) 0.6нм, г) 0.35нм

В другой серии экспериментов пленка германия толщиной ~5 нм конденсировалась на подложке при комнатной температуре, затем при помощи нагревателя температура подложкодержателя доводилась до 250 °С, при которой и осуществлялась конденсация пленки золота переменной толщины в интервале 1,1 – 0,1 нм, после чего полученная система Au/Ge охлаждалась до комнатной температуры. Температура германиевой пленки в процессе конденсации на нее золота выбрана 250 °С потому, что при этом первоначально образовавшиеся при конденсации в силу размерной зависимости температуры плавления частицы жидкой эвтектики сохраняются в переохлажденном состоянии и при больших размерах. Это обусловлено тем, что в соответствии с имеющимися в литературе данными [8] температура самопроизвольной кристаллизации переохлажденной эвтектики Au-Ge на твердом

германии лежит ниже 250 °С.

Проведение исследований пленочных систем, препарированных в двух указанных сериях экспериментов, обусловлено следующим обстоятельством. Наблюдениями на макроскопических образцах установлено, что эвтектическая температура не зависит от последовательности в создании контакта и нагрева, то есть она имеет одно и то же значение как при создании первоначально контакта и последующего нагрева такой системы, так и при нагреве до эвтектической температуры отдельно образцов, образующих систему, и приведение их затем в контакт.

Электронномикроскопические исследования образцов слоистых пленочных систем с изменяющейся толщиной пленки золота, полученных в двух указанных сериях экспериментов, дали идентичные результаты.

На снимках серии слоистых образцов, препарированных при комнатной температуре подложки, при больших толщинах пленки золота отчетливо наблюдаются сферические частицы по всей площади пленочной системы (рис. 1а-в).

Указанные частицы, судя по их сферической форме, вероятно, образовались в результате формирования жидкой эвтектики с последующей кристаллизацией ее при охлаждении. С уменьшением толщины пленки золота размер изолированных сферических частиц уменьшается, и ниже некоторой критической толщины, которая составляет 0,2 нм, они не наблюдаются. Слоистые системы имеют однородную с практически неразрешаемым рельефом структуру (рис. 1г), хотя элементный анализ (рис. 2) однозначно указывает на наличие золота в слоистой пленочной системе ниже критической толщины.

Для серии слоистых образцов, препарированных при температуре подложки 250 °С, электронномикроскопически наблюдаются подобные изменения структуры с толщиной. При этом критическая толщина равна ~0,4 нм, то есть значения ее для обеих серий образцов близки (рис. 3). При таких малых значениях массовой толщины пленок золота можно считать, что величины критической толщины контактного плавления для обеих серий образцов слоистой системы Au/Ge совпадают.

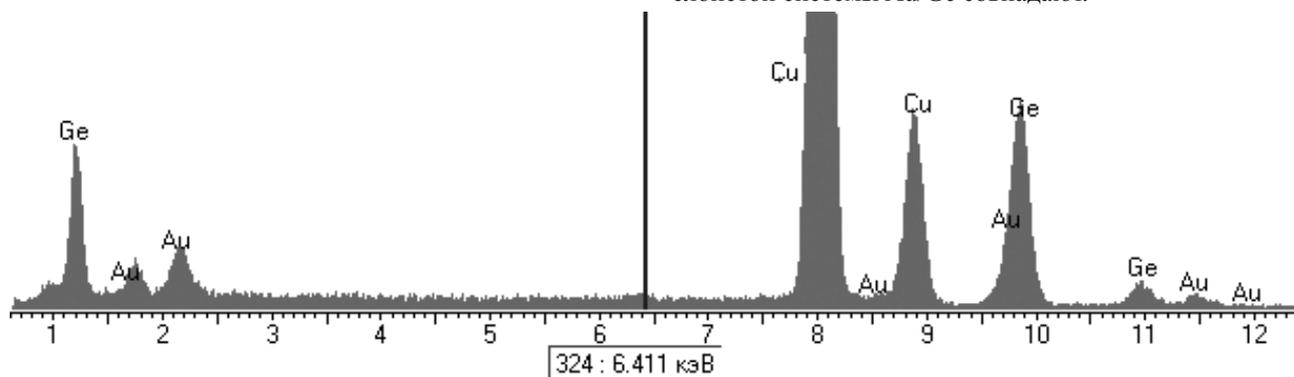


Рис.2. Спектр энергий характеристического рентгеновского излучения пленочной системы Ge/Au, представленной на рис. 1г.

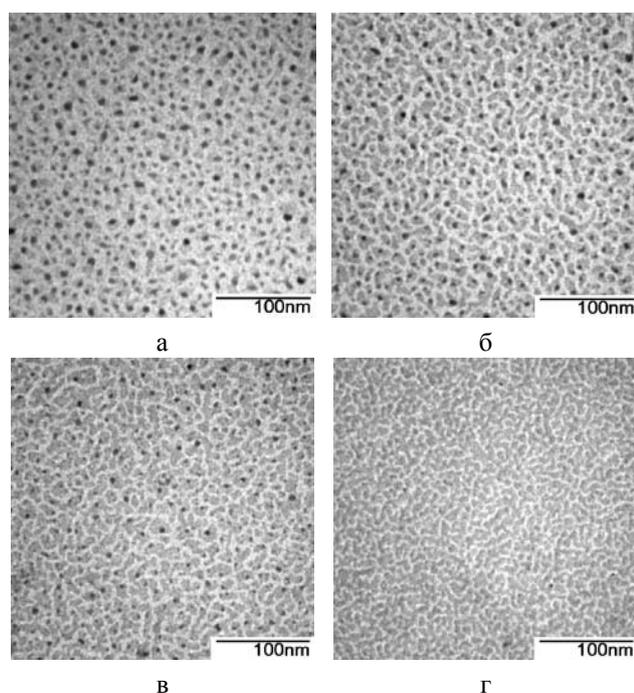


Рис.3. Микроскопические снимки слоистой системы Ge/Au, препарированной путем конденсации германия на подложке при комнатной температуре с последующим нагревом до 250°C и конденсацией золота. Толщина пленки Ge 5 нм, толщина пленки Au а) 1.08 нм, б) 0.8 нм, в) 0.66 нм, г) 0.42 нм

При этом необходимо учитывать различие в механизмах формирования и природе жидкой фазы, в результате кристаллизации которой наблюдаются сферические частицы как в системах, конденсированных при комнатной температуре подложки с последующим нагревом до 361°C, так и при конденсации золота на пленку германия при 250°C. В первом случае сферические частицы являются результатом кристаллизации равновесной жидкой фазы, формирующейся при близкой к эвтектической температуре. Во втором – сферические частицы представляют жидкую эвтектику, образование которой в процессе конденсации связано с размерной зависимостью ее температуры плавления и сохранением при больших толщинах в неравновесном состоянии.

Здесь уместно обратить внимание на следующее обстоятельство. Во второй серии экспериментов слоистые пленочные системы препарировались путем конденсации золота на пленке германия при температуре 250°C. В этом случае формирование растворов на основе золота и германия, необходимых для образования критических зародышей жидкой эвтектики, в зоне контакта может ускоряться по сравнению с пленочной системой, препарированной при комнатной температуре подложки, за счет конденсационно-стимулированной диффузии. Это обусловлено тем, что поскольку теплота испарения германия примерно в два раза меньше, чем золота [9], то парциальный коэффициент диффузии германия

в золото при их контакте превышает коэффициент диффузии золота в германий. Возникающий при этом поток вакансий будет направлен в сторону пленки германия. С этим потоком будет складываться поток, связанный с постоянным источником вакансий, имеющимся на фронте конденсации. В итоге это может влиять на формирование соответствующих твердых растворов, необходимых для образования зародышей жидкой эвтектики, и приводить к некоторому увеличению критической толщины контактного плавления. Учет же естественной температурной зависимости радиуса критического зародыша жидкой эвтектики должен обуславливать соответственно уменьшение критической толщины с понижением температуры.

Оценивая полученное значение критической толщины, необходимо указать следующее. В работе [10] в результате исследований конденсации золота на поверхности монокристаллов кремния, находящихся при температуре 700-800°C, при помощи микроскопии медленных электронов наблюдалось по мере наращивания слоя золота формирование ступенек террас, а затем полностью упорядоченных фасеток (119). При превышении толщины конденсированного золота, соответствующей примерно монослою, появляются капли жидкой фазы. Это соответствует толщине 0,3-0,4 нм.

Обращает на себя внимание, особенно при сравнительно значительной толщине пленки золота, полное отсутствие однокристалльных частиц при их сферической форме; большинство из них являются двухкристалльными. Для сравнения можно отметить, что обычно в случае пленок чистых металлов образовавшиеся после плавления-кристаллизации сферические частицы в основном являются однокристалльными, тем более при размерах, изучаемых в данной работе.

Выполненный элементный анализ отдельных частиц, как видно из представленного на рис. 4 спектра, однозначно указывает на их двухфазность, являющуюся результатом формирования в слоистой пленочной системе жидкой эвтектики и последующей ее кристаллизации. Действительно, согласно [11] в зоне контакта в результате диффузионных процессов при эвтектической температуре происходит образование концентрационных диполей на основе твердых растворов одного и другого компонентов. Когда концентрации растворов достигают предельных при эвтектической температуре значений, а соотношение их масс отвечает в соответствии с правилом рычага эвтектическому, то при достаточной общей массе возникают критические зародыши эвтектики. Естественно, что при кристаллизации эвтектика сразу же распадается на две фазы, представляющие собой твердые растворы на основе контактирующих компонентов.

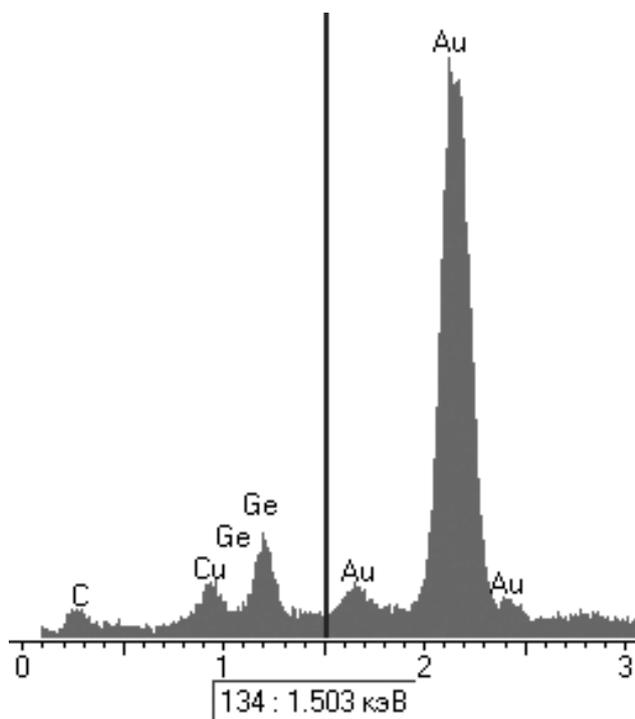


Рис.4. Спектр энергий характеристического рентгеновского излучения отдельной закристаллизовавшейся частицы эвтектики Ge/Au на углеродной подложке

Убедительное прямое подтверждение образования жидкой эвтектики в слоистой системе Au/Ge и последующей ее кристаллизации с образованием смеси фаз на основе золота и германия дают наблюдения микродифракции исследуемых серий образцов.

На дифракционной картине слоистой системы ниже критической толщины пленки золота наблюдаются лишь диффузные гало, отвечающие аморфной пленке германия (рис. 5б). Линия (рефлексы) золота в силу малого количества не выявляются, хотя его присутствие, как уже отмечалось выше, подтверждает элементный анализ.

На дифракционных картинах от образцов слоистых систем, содержащих сферические частицы, то есть при толщине пленки золота, больше критической, кроме гало от аморфной пленки германия присутствуют также линии (дифракционные кольца), отвечающие кристаллическому германию, и линии золота (рис. 5а). В то же время в слоистых системах непосредственно после конденсации при комнатной температуре подложки линии кристаллического германия вообще не наблюдаются.

Микродифракционные исследования в сочетании с электронно-микроскопическими данными однозначно указывают на образование в слоистой пленочной системе Au/Ge при исследованных толщинах выше критической жидкой эвтектики, распадающейся в процессе кристаллизации с образованием двухфазной системы кристаллических растворов на основе золота и германия. Об этом свидетельствует, вероятно, также то,

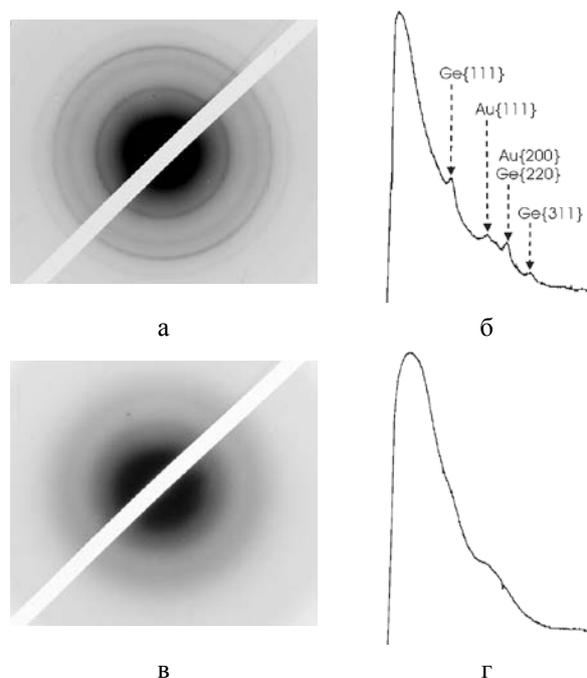


Рис.5. Микродифрактограммы и соответствующие им фотометрические кривые пленочной системы Ge/Au, препарированной на подложке при комнатной температуре и затем нагретой до 361 °С. Толщина пленки Ge 1.9нм, толщина пленки Au а) 0.6нм, б) 0.35нм

что параметр решетки золота в закристаллизовавшихся сферических образованиях несколько больше табличного значения и соответствующего исходной слоистой пленочной системе, конденсированной при комнатной температуре подложки. Это может быть связано как с фиксацией пересыщенного твердого раствора германия в золоте, так и с известным увеличением растворимости в малых частицах по сравнению с макроскопическими образцами.

Заключение

Проведенные наблюдения и их анализ в совокупности указывают на то, что в слоистой пленочной системе Au/Ge, препарированной путем последовательной конденсации компонентов и состоящей из пленки германия постоянной толщины и пленки золота переменной толщины, при эвтектической температуре образование жидкой эвтектики происходит лишь при толщинах пленки золота, больше критической.

Использование в исследованной слоистой системе аморфных пленок германия позволило получить прямые дифракционные доказательства формирования в них жидкой эвтектики, распадающейся при кристаллизации на две фазы, представляющие собой кристаллы растворов на основе золота и германия.

1. В.М. Залкин. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления, *Металлургия*, М. (1987), 152 с.
2. N.T. Gladkikh, S.I. Bogatyrenko, A.P. Kryshstal, R. Anton. *Appl. Surf. Sci.* 219, 338 (2003).
3. Н.Т. Гладких, С.П. Чижик, В.И. Ларин, Л.К. Григорьева, В.Н. Сухов. *ДАН СССР* 280, 858 (1985).
4. Н.Т. Гладких, С.И. Богатыренко, А.П. Крышталь, В.И. Лазарев, В.Н. Сухов // *Вестник ХНУ им. В.Н.Каразина серия «Физика»*, в.9, 2006г с.108-114.
5. Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь, Р.В. Сухов. *Физика твердого тела*, 2010, том 52, вып. 3, с.585-592
6. H. Okamoto. *Phase diagrams for binary alloys*. ASM International, USA. (2000). 828 p.
7. Палатник Л.С., Папилов И.И. *Ориентированная кристаллография*. Изд. «Металлургия», Москва, 1964, С.408.
8. Nikolai T. Gladkikh, Sergei V. Dukarov and Vladimir N. Sukhov. *Z. Metallkd.* 87 (1996), 3, s.233-239.
9. *Физико-химические свойства элементов*. Под. ред. чл.-корр. АН УССР Г.В. Самсонова, Киев: Наукова думка, 1965, 807 с.
10. Michael Horn-von Hoegen, Frank-J.Mezer zu Heringdorf. *Oberflächenempfindliche Mikroskopie mit langsamen Elektronen*. *Forum Forschung* 2003/2004, Universität Duisburg-Essen. Themenheft: Nanotechnologie, S. 52-55
11. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. // *Физика твердого тела*, 1997, т. 39, с.1464.